

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04240112  
PUBLICATION DATE : 27-08-92

APPLICATION DATE : 22-01-91  
APPLICATION NUMBER : 03020344

APPLICANT : UBE NITTO KASEI CO LTD;

INVENTOR : TAKAGI HIDEKAZU;

INT.CL. : C01B 33/18

TITLE : PRODUCTION OF SILICA PARTICULATES

ABSTRACT : PURPOSE: To provide the production of silica particulates which have little variation in particle diameter of monodisperse particulates and do not deteriorate.

CONSTITUTION: Seed particles with a monodisperse particle diameter is formed by hydrolysis and polycondensation reaction of silicone alcoxide, and then silicone alcoxide is added to dispersion liquid of the seed particles thus formed in the presence of a catalyst and the seed particles are grown to increase the particle diameter. This growth process is made fundamental constitution. For a target particle diameter, the growth process is repeated plural times. After each growth process is completed, particulates in a polydisperse state are classified to get those in a monodisperse state. These classified monodisperse particulates repeat the operation where they are made to grow as seed particles.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

JP, H04-240112

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-240112

(43) 公開日 平成4年(1992)8月27日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/18		Z 6971-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平3-20344	(71) 出願人	000120010 宇部日東化成株式会社 東京都中央区東日本橋1丁目1番7号
(22) 出願日	平成3年(1991)1月22日	(72) 発明者	阪井 和彦 岐阜県岐阜市本荘3456-72
		(72) 発明者	足立 龍彦 愛知県尾西市東五城字三味廊763番地
		(72) 発明者	森 信雅 岐阜県本巣郡穂積町野白新田103
		(72) 発明者	所司 真 岐阜県岐阜市藪田579-1 宇部日東化成株式会社長良寮内
		(74) 代理人	弁理士 一色 健輔 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 単分散微粒子の粒径の変動率が少なく、劣化することがないシリカ微粒子が得られる製造方法の提供。

【構成】 シリコンアルコキシドの加水分解及び重縮合反応によって粒径が単分散のシード粒子を生成させる。次いで、生成されたシード粒子の分散液に触媒の存在下でシリコンアルコキシドを添加して、このシード粒子を成長させて粒径を増大させる成長過程を基本的な構成としている。目標とする粒径に対して前記成長過程を複数回行う。各成長過程の終了後に多分散状態にある微粒子を分級して単分散状態とする。この分級された単分散状微粒子は、さらにシード粒子として成長させる操作を繰返す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコンアルコキシドの加水分解及び重縮合反応によって粒径が単分散のシード粒子を生成せしめ、次いで該シード粒子の分散液に触媒の存在下でシリコンアルコキシドを添加して、該シード粒子を成長させて粒径を増大させる成長過程を経て単分散シリカ微粒子を得るにあたり、目標とする粒径に対して該成長過程を複数回とするとともに、各成長過程の終了後に多分散状にある微粒子を分級して単分散状とし、次いで、この分級された単分散状微粒子をシード粒子として成長させる操作を繰返すことを特徴とするシリカ微粒子の製造方法。

【請求項2】 前記各成長過程の終了後における多分散状微粒子の粒径分布が、大粒径モード側の分布と小粒径モード側の分布の2つの分布を有し、この2つの分布は相互に重なり合わず、大粒径モード側の平均粒径は、小粒径モード側の分布の最大粒径の2倍以上であることを特徴とする請求項1記載のシリカ微粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、粒径分布が単分散状のシリカ微粒子の製造方法に関し、とりわけ液晶表示装置用スぺーサーや標準粒子として好適なシリカ微粒子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 単分散シリカ微粒子を製造する方法は、(Staber, J. Colloid and Interface Sci., 26, 62-69 (1968) あるいは下平高次郎により、粉体及び粉末冶金 23, 4, 137 (1976)) に記載されている。この方法はシリコンアルコキシドを強アルカリの存在下で加水分解重縮合反応させて単分散微粒子を得るものであるが、液中のシリカ濃度がおよそ  $0.1 \text{ mol/l}$  (重量百分率としてシリカ  $6 \text{ g/l}$ ) 以下でないと単分散微粒子が生成しないとされている。

【0003】 また前記の文献に記載されている方法では、シリコンアルコキシドを原料にして最大  $2 \mu\text{m}$  までの粒子が合成されているが、原料が一般的なエトキシドより高価であり経済的ではない。そこでミクロンオーダーの粒子を合成するために、①特開昭62-52119号公報、②特開昭62-94224号公報に2つの方法が提案されているが、これらの方法には、いずれも以下に説明する技術的課題があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記①に開示されている方法は、シード粒子は用いないが、アルコキシドを連続的に添加していく過程において、添加初期(反応初期)に生成した粒子がシードとなり、その後添加されたアルコキシドによって成長を続けていく方法である。この方法は常にアンモニア及び水の濃度を一定に保つ方法

を採用しているのが特徴である。具体的には、アンモニア水及びアルコールの混合液に、アンモニアをアルコールで希釈した液及びシリコンアルコキシドをアルコールで希釈した液あるいはアルコキシドのみの液を、アンモニアおよび水の濃度が変化しないように一定の割合で別々に滴下混合するものである。

【0005】 しかし、実施例における生成した単分散微粒子の粒径の変動率 ( $[\sigma / X] \times 100$ 、 $\sigma$  : 標準偏差、 $X$  : 平均粒径) は、 $0.3 \mu\text{m}$  が  $10\%$ 、 $1.8 \mu\text{m}$  が  $5\%$ 、 $5.26 \mu\text{m}$  が  $4\%$ 、 $14.3 \mu\text{m}$  が  $4\%$  であり、液晶スぺーサーとして使用する場合の範囲 ( $< 10 \mu\text{m}$ ) の粒径では、 $4\%$  ぐらいが限界と思われ、平均粒径が  $5.26 \mu\text{m}$  の場合は標準偏差が  $0.21 \mu\text{m}$  であるのに対して、標準偏差が  $0.1 \mu\text{m}$  以下であることが望ましいとされる液晶スぺーサー用としては不充分である。

【0006】 一方、前記②公報には、シリコンアルコキシド、アンモニア、水、アルコールからシード粒子を作製し、これを前記の原料液を徐々に添加して粒径を成長させるにあたり、各段階で所定量の原料液を加え終わった直後、 $\text{NaOH}$  水溶液を添加して生成粒子の分散を安定させたヒールゾルとすることを特徴とする製造方法が開示されている。この方法で作製したシリカ微粒子を液晶用スぺーサーとして使用する場合は、粒子内部に  $\text{Na}$  イオンが残留しそれらが溶出して、アルカリに弱い液晶分子を劣化させるおそれがある。

【0007】 そこで、本発明者らは、上記問題点が解決できる単分散状シリカ微粒子の製造方法について鋭意検討して、本願発明を完成した。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明は、シリコンアルコキシドの加水分解及び重縮合反応によって粒径が単分散のシード粒子を生成せしめ、次いで該シード粒子の分散液に触媒の存在下でシリコンアルコキシドを添加して、該シード粒子を成長させて粒径を増大させる成長過程を経て単分散シリカ微粒子を得るにあたり、目標とする粒径に対して該成長過程を複数回とするとともに、各成長過程の終了後に多分散状にある微粒子を分級して単分散状とし、次いで、この分級された単分散状微粒子をシード粒子として成長させる操作を繰返すことを特徴とする。

【0009】 この製造方法では、シード粒子、アンモニア、水、アルコールからなる溶液にアルコキシドのみ、あるいはアルコキシドをアルコールで希釈した液を添加して加水分解を行なわせ、生じた加水分解生成物をシード粒子に重ねていくことにより粒径を大きくする。

【0010】 シリコンアルコキシドは、アルコシル基の炭素数が4以下の粒子が好ましいが、メトキシド及びエトキシドが入手のしやすさ及び安価なことから好適に用いられる。また、溶媒は、アンモニア及びアルコキシ

3

ドと混合するものであれば、いずれの溶媒を用いても良いが、炭素数が4以下のアルキルアルコールすなわち、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールを用いることが望ましい。

【0011】シード粒子から目的の粒径の微粒子を合成する場合、目的の径の粒子の他にそれらと分布が重ならない小さい粒子しか生成しないことが必要である。この場合小粒径モード側の粒子群の分布のうち、少なくとも最大径( $S$ )が得ようとする目的の粒子の平均径( $X_1$ )に対して $1/2$ より小さいことが必要である。このとき、小さい方の分布の平均粒径( $X$ )は $X < S$ となるが、 $X$ に対する $S$ の比が $2/3$ より小さいことが分級をより容易にする。反対に小さい粒子の最大径が、目的の粒子の平均径に対して $1/2$ よりも大きい場合は、分級を繰り返しても完全に除去することは難しいのみならず、分級操作に非常に時間がかかり経済的ではない。また分級前のシード粒子に小さい粒子が混入していると、シード粒子と同時にそれらも成長していくので、 $S/X_1$ が $1/2$ を超えてしまい分級困難になる。

【0012】目的の径の単分散微粒子は、上記の2つの分布をもつ(バイモーダル)な粒径分布のシリカ微粒子の分散液を湿式あるいは乾燥分級して小さい方の粒子を除去することにより得られる。湿式分級は合成後の液から揮発成分を取り除いて乾燥した粉体を有機溶媒等に分散させ、フルイあるいは遠心分散沈降方式の分級装置あるいは遠心機による沈降、自然沈降等により小さい粒子を取り除けばよい。また合成後の液を直接、フルイ、分級装置、遠心及び自然沈降等によって小さい粒子を取り除いてもよいが、アンモニアの容器外への漏れを防止するためには装置が複雑となるためロータリーエバポレーター、分留器等を使用して、合成後の液から沸点の低いアンモニア、アルコールを除去して水分散液とし、その後湿式分級して小さい粒子を取り除くことがより望ましい。

【0013】フルイあるいはメンブランフィルター等の多孔質膜を通して分級する場合は、孔径が大きい粒子と小さい粒子の平均径の間にあるものを使用するが、粒径がおおよそ1ミクロンを超えるようになると粒子の沈降が速くなり、分級途中で粒子の堆積による目詰まりを起しやすくなる。そのため、超音波照射あるいはフィルター上の分散液を攪拌するなどして大きい方の粒子がフルイ及びフィルター上に沈降するのを防止することが好ましい。

【0014】 $R \cdot / X_1 < 0.5$ の条件内でシード粒子を大きくしようとする場合は、合成液中のシリカ微粒子の濃度を従来の方法よりも上げることができる。例えばシリカ分として10%を超える濃度で、合成することが可能である。

【0015】

4

【実施例】《実施例1》20lの容量の円筒型反応容器にメタノール14, 800ml及び25%アンモニア水4, 090mlを入れて混合し、30℃の恒温槽にセットした。この液にテトラエトキシシラン1, 110mlの全量を攪拌しながら一度に添加し、まず平均粒径0.3 $\mu$ mの粒子を生成させた。6時間以上熟成したのち、ロータリーエバポレーターを用いてアルコール及びアンモニアを取り除き、13.0重量%のシリカ微粒子の水分散液とした。

【0016】得られた0.3 $\mu$ mの水分散液282.6mlを、20l反応容器中でメタノール8, 780ml及び25%アンモニア水5, 480mlと混合し、次いでテトラエトキシシラン3, 500mlを攪拌下において5g/分の速さで滴下した。滴下終了から6時間以上攪拌しながら熟成を行なった。液中には1.0 $\mu$ mの単分散微粒子が生成していた。ロータリーエバポレーターでアルコール及びアンモニアを取り除いて12.0重量%のシリカ微粒子の水分散液を得た。

【0017】得られた1.0 $\mu$ mの水分散液1450mlを、20l反応容器中でメタノール11, 600ml及び25%アンモニア水5, 000mlと混合し、次いでテトラエトキシシラン1, 950mlを攪拌下10.0g/分の速さで滴下した。滴下終了から6時間以上攪拌しながら熟成を行なった。液中にはお互いに重なり合わない2種の分布をもつ球状粒子が生成していた。

【0018】電子顕微鏡及び粒度分布計による測定の結果、大きい方の平均粒径 $R_L$ は1.90 $\mu$ m、小さい分布の粒子は、最大径 $S$ が0.73 $\mu$ m、平均粒径 $R$ も0.73 $\mu$ mであり、 $S/R_L = 0.388$ であった。ロータリーエバポレーターによってアルコール及びアンモニアを取り除いて水分散液としたのち、湿式分級して平均粒径の小さい方の分布の粒子を取り除いた。得られた単分散1.90 $\mu$ m粒子の平均粒径は粒子径の変動率(=標準偏差[ $\mu$ m]/平均粒径[ $\mu$ m])は2.2%であった。

【0019】得られた1.90 $\mu$ mの単分散シリカ微粒子を13.4重量%含む水分散液143ml、25%アンモニア水429ml及びメタノール1143mlを2000mlの容器に入れ、30℃の恒温槽にセットし攪拌下テトラエトキシシラン286mlを毎分1gの割合で滴下した。滴下終了後6時間以上攪拌しながら熟成を行った。

【0020】電子顕微鏡及び粒度分布計による測定から、お互いに重なり合わない2種の分布をもつ球状粒子を得た。電子顕微鏡による粒径の測定を行なった結果、分布の大きい方の平均粒径 $X_L$ は2.99 $\mu$ mであり、小さい分布の方は最大径 $S_{max}$ が1.16 $\mu$ m、平均粒径は0.82 $\mu$ mであり、 $S/X_L = 0.39$ であった。得られた粒子の分散液をエバポレーターによってアンモニア及びメタノールを取り除いて水分散液としたのち、湿式分級して粒径分布が小さい方の粒子を取り除

5

いた。最終的に得られた単分散シリカ微粒子の平均粒径は $2.99\mu\text{m}$ 、粒子径の標準偏差は $0.048\mu\text{m}$ 、変動率は $1.61\%$ となった。

【0021】《実施例2》実施例1で作製した粒径が約 $3.0\mu\text{m}$ の単分散シリカ微粒子をシード粒子とした。前記シード粒子を $16.6$ 重量%含む水分散液を $196\text{ml}$ 用意し、また $25\%$ アンモニア水 $500\text{ml}$ 及びメタノール $1000\text{ml}$ 、テトラエトキシシランを $250\text{ml}$ とする他は実施例1にしたがってシリカ微粒子を作製した。電子顕微鏡による粒径の測定を行なった結果、分布の大きい方の平均粒径 $X_L$ は $4.18\mu\text{m}$ であり、分布の小さい方は最大径 $S$ が $2.0\mu\text{m}$ 、平均粒径は $1.14\mu\text{m}$ であり、 $S/X_L=0.48$ であった。得られた微粒子を湿式分級して小さい方の粒子を取り除いたところ、平均粒径 $4.18\mu\text{m}$ 、粒子径の標準偏差は $0.056\mu\text{m}$ 、変動率は $1.35\%$ となった。

【0022】《実施例3》実施例1で作製した粒径が約 $3.0\mu\text{m}$ のものをシード粒子とした。前記シード粒子を $16.6$ 重量%含む水分散液を $142\text{ml}$ 用意し、また $25\%$ アンモニア水 $636\text{ml}$ 及びメタノール $727\text{ml}$ 、テトラエトキシシランを $455\text{ml}$ とする他は実施例1にしたがってシリカ微粒子を作製した。電子顕微鏡による

6

粒径の測定を行なった結果、分布の大きい方の平均粒径 $X_L$ は $4.97\mu\text{m}$ であり、分布の小さい方は最大径 $R$ が $2.2\mu\text{m}$ 、平均粒径は $1.54\mu\text{m}$ であり、 $R/X_L=0.45$ であった。湿式分級して小さい方の粒子を取り除いたところ、平均粒径は $4.97\mu\text{m}$ 、粒子径の標準偏差は $0.083\mu\text{m}$ 、変動率は $1.68\%$ となった。

【0023】

【発明の効果】以上、実施例で詳細に説明したように、本発明にかかる製造方法は、数段階かけて粒径を大きくする方法であるが、例えば $1\mu\text{m}$ から $2\mu\text{m}$ 粒子を合成する場合、同数の $1\mu\text{m}$ 粒子から重量で8倍の $2\mu\text{m}$ シリカが生成する。言い換えればシリカ濃度を同じくして合成すると1回の $1\mu\text{m}$ の粒子で約8回 $2\mu\text{m}$ のシリカ微粒子の合成ができることになる。したがって各粒径の粒子をシード粒子としてストックしておけば、短時間で目的の粒子径の合成が可能となる。

【0024】また本発明では、合成液中のシリカ濃度を最大で約 $10\%$ まで高めても単分散微粒子を得ることができることから、小さいバッチ容量で大量の単分散微粒子の合成が可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 高木 秀和  
岐阜県岐阜市藪田579-1 宇部日東化成  
株式会社社長良寮内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第1区分  
 【発行日】平成7年(1995)3月14日

【公開番号】特開平4-240112  
 【公開日】平成4年(1992)8月27日  
 【年通号数】公開特許公報4-2402  
 【出願番号】特願平3-20344  
 【国際特許分類第6版】

C01B 33/18 Z 7202-4G

【手続補正書】  
 【提出日】平成6年6月23日  
 【手続補正1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0003  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】

【0003】また前記の文献に記載されている方法では、シリコンペントキシドを原料にして最大 $2\mu\text{m}$ までの粒子が合成されているが、原料が一般的なエトキシドより高価であり経済的ではない。そこでミクロンオーダーの粒子を合成するために、①特開昭62-52119号公報、②特開昭63-94224号公報に2つの方法が提案されているが、これらの方法には、いずれも以下に説明する技術的課題があった。

【手続補正2】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0006  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】

【0006】一方、前記②公報には、シリコンアルコキシド、アンモニア、水、アルコールからシード粒子を作製し、これを前記の原料液を徐々に添加して粒径を成長させるにあたり、各段階で所定量の原料液を加え終わった直後、NaOH水溶液を添加して生成粒子の分散を安定させたヒールゾルとすることを特徴とする製造方法が開示されている。この方法で作製したシリカ微粒子を液晶用スプレーヤーとして使用する場合は、粒子内部に $\text{Na}^+$ イオンが残留しそれらが溶出して、アルカリに弱い液晶分子を劣化させるおそれがある。また①、②の方法においては、アルコキシドを追加して添加するとき、添加されたアルコキシドが反応系中に既に生成されているシリカ粒子の粒径を成長させるものとしてのみ添加、消費されるところは限らない。すなわち追加添加されたアルコキシドの一部から新たにシリカのシード粒子が生成し、アルコキシドの一部は新たに生成したシード粒子の粒径を成長させるものとして消費される。したがって比較的大きな粒径のシリカ粒子と共に新たに副生する小さな粒子の生成が避けられない。

【手続補正3】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0011  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】

【0011】シード粒子から目的の粒径の微粒子を合成する場合、目的の径の粒子の他にそれらと分布が重ならない小さい粒子しか生成しないことが必要である。この場合小粒径モード側の粒子群の分布のうち、少なくとも最大径( $S_{max}$ )が得ようとする目的の粒子の平均径( $X_L$ )に対して $1/2$ より小さいことが必要である。このとき、小さい方の分布の平均粒径( $X_s$ )は $X_s < S_{max}$ となるが、 $X_s$ に対する $S_{max}$ の比が $2/3$ より小さいことが分級をより容易にする。反対に小さい粒子の最大径が、目的の粒子の平均径に対して $1/2$ よりも大きい場合は、分級を繰り返しても完全に除去することは難しいのみならず、分級操作に非常に時間がかかり経済的ではない。また分級前のシード粒子に小さい粒子が混入していると、シード粒子と同時にそれらも成長していくので、 $S_{max}/X_L$ が $1/2$ を超えてしまい分級困難になる。

【手続補正4】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0012  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】

【0012】目的の径の単分散微粒子は、上記の2つの分布をもつ(バイモーダル)な粒径分布のシリカ微粒子の分散液を湿式あるいは乾燥分級して小さい方の粒子を除去することにより得られる。湿式分級は合成後の液から揮発成分を取り除いて乾燥した粉体を有機溶媒等に分散させ、フルイあるいは遠心沈降方式の分級装置あるいは遠心機による沈降、自然沈降等により小さい粒子を取り除けばよい。また合成後の液を直接、フルイ、分級装置、遠心及び自然沈降等によって小さい粒子を取り除いてもよいが、アンモニアの容器外への漏れを防止するためには装置が複雑となるためロータリーエバポレータ、分留器等を使用して、合成後の液から沸点の低いア

ンモニア、アルコールを除去して水分散液とし、その後湿式分級して小さい粒子を取り除くことがより望ましい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】 $S_{max}/X_L < 0.5$ の条件内でシード粒子を大きくする場合は、合成液中のシリカ微粒子の濃度を従来の方法よりも上げることができる。例えばシリカ分として10%を超える濃度で、合成することが可能である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】電子顕微鏡及び粒度分布計による測定の結果、大きい方の平均粒径 $X_L$ は $1.90\mu m$ 、小さい分布の粒子は、最大径 $S_{max}$ が $0.73\mu m$ 、平均粒径 $R_s$ も $0.73\mu m$ であり、 $S_{max}/X_L = 0.38$ であった。ロータリーエバポレーターによってアルコー

ル及びアンモニアを取り除いて水分散液としたのち、湿式分級して平均粒径の小さい方の分布の粒子を取り除いた。得られた単分散 $1.90\mu m$ 粒子の平均粒径は粒子径の変動率(=標準偏差 $[\mu m]$ /平均粒径 $[\mu m]$ )は2.2%であった。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】《実施例3》実施例1で作製した粒径が約 $3.0\mu m$ のものをシード粒子とした。前記シード粒子を16.6重量%含む水分散液を142ml用意し、また25%アンモニア水636ml及びメタノール727ml、テトラエトキシシランを455mlとする他は実施例1にしたがってシリカ微粒子を作製した。電子顕微鏡による粒径の測定を行なった結果、分布の大きい方の平均粒径 $X_L$ は $4.97\mu m$ であり、分布の小さい方は最大径 $S_{max}$ が $2.2\mu m$ 、平均粒径は $1.54\mu m$ であり、 $S_{max}/X_L = 0.44$ であった。湿式分級して小さい方の粒子を取り除いたところ、平均粒径は $4.97\mu m$ 、粒子径の標準偏差は $0.083\mu m$ 、変動率は1.68%となった。